

ференциальный  $\frac{dM_1}{dM_1+dM_2}$  составы, выраженные в молярных долях, а по оси ординат—сумма текущих компонентов  $M_1+M_2$  также в молярных долях. Как видно из рис. 3, расчетные данные по изменению интегрального состава хорошо согласуются с экспериментальными, что подтверждает правильность расчетных констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ .

1,3-ԴԻԱԼԻԼ-5-(2'-ՕՔՍԻ-3'-Ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի եզոցիանուրատի եվ վինիլաքսետատի ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ա. Վ. ԱՂԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է 1,3-դիալիլ-5-(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի և վինիլաքսետատի սոպոլիմերում դիբլորէթանի միջավայրում բենզոլի պերօքսիդի առկայությամբ  $75 \pm 0,5^\circ$  ջերմաստիճանում:

Որոշված են նշված մոնոմերների սոպոլիմերման հաստատունները ( $r_1$  և  $r_2$ ) Ֆայնման-Ռոսսի և Մայո-Լյուսի եղանակներով, որոնք համապատասխանաբար հավասար են  $3,65 \pm 0,1$  և  $0,157 \pm 0,005$ : Ուսումնասիրված են սոպոլիմերների ինտեգրալային և դիֆերենցիալ բաղադրությունները:

RADICAL COPOLYMERIZATION OF 1,3-DIALLYL-5-(2'-OXY-3'-PHENOXYPROPYL)ISOCYANURATE WITH VINYLACETATE

M. L. YERITZIAN and A. V. AGASARIAN

Copolymerization of 1,3-diallyl-5(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate with vinylacetate in dichloroethane solution in the presence of benzyl peroxide has been studied. Copolymerisation constants ( $r_1$  and  $r_2$ ) of the monomers and integral and differential compositions of the copolymers formed have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
2. Л. И. Човник, К. К. Хомеикова, Э. И. Позенко, К. А. Корнев, Пласт. массы, № 10, 10 (1966).
3. А. И. Николаев, Ю. В. Белгородская, Н. И. Дувкина, БИ, 844 (1962).
4. Общий практикум по органической химии, под. ред. А. И. Коста, Изд. «Мир», М., 1965.
5. Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 1959.
6. В. С. Дюрнбаум, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Хим. волокна, № 2, 10 (1962).

УДК 547.320+233

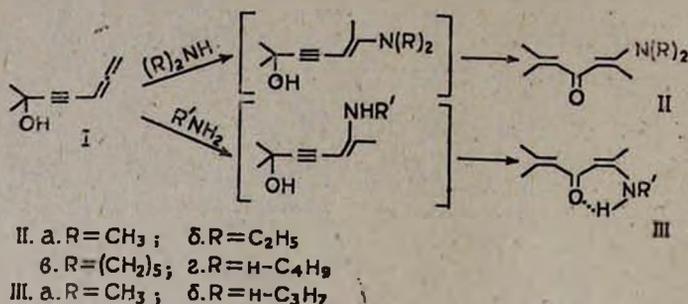
НЕОБЫЧНЫЙ СЛУЧАЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ МАЙЕРА-ШУСТЕРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 2-МЕТИЛ-5,6-ГЕПТАДИЕН-3-ИН-2-ОЛА С АМИНАМИ. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АМИНОДИВИНИЛКЕТОНОВ

Перегруппировка третичных ацетиленовых спиртов в  $\alpha, \beta$ -непредельные кетоны, известная под названием перегруппировка Майера-Шустера, обычно протекает в условиях кислотного катализа [1]. В настоящем

## Аминодвипирикетоны II и III

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр $\nu$ и $\delta$ , $\text{см}^{-1}$ тонкий слой	ПМР спектр (60 МГц, $\text{CCl}_4$ ), $\delta$ (м. д.), $J$ (Гц)
				C	H	N	C	H	N		
IIa	75	86—88	1,5468	71,61	10,13	8,82	71,73	10,18	8,32	1540 ( $\text{C}=\text{CN}<$ ), 1640 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1600 ( $>\text{C}=\text{CH}-$ )	1,48 (3H, д, $J=1,5$ ), 1,80 (3H, д, $J=1,5$ ), 1,82 (3H, с. ушпр.), 2,85 (6H, с), 4,9 (1H, с. ушпр.), 5,85 (1H, кв. кв., $J_1=J_2=1,5$ )
IIб	74	107—109	1,5380	73,49	10,93	7,23	73,58	10,76	7,18	1540 ( $\text{C}=\text{CN}<$ ), 1600 ( $>\text{C}=\text{CH}$ ), 1640 ( $\text{C}=\text{O}$ )	1,07 (6H, т, $J=7$ ), 1,50 (3H, д, $J=1,5$ ), 1,80 (3H, д, $J=1,5$ ), 1,84 (3H, с. ушпр.), 3,23 (4H, кв, $J=7$ ), 4,95 (1H, с. ушпр.), 5,80 (1H, кв. кв., $J_1=J_2=1,5$ )
IIв	84	119—121	1,5580	75,18	9,98	6,69	75,36	10,14	6,76	1540 ( $\text{C}=\text{CN}<$ ), 1660 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1600 ( $>\text{C}=\text{CH}$ )	1,62 (6H, м), 1,65 (3H, д, $J=1,5$ ), 3,25 (4H, м), 5,11 (1H, кв. кв., $J_1=J_2=1,5$ )
IIг	66	124—126	1,5120	76,57	11,39	5,43	76,49	11,55	5,57	1540 ( $\text{C}=\text{N}<$ ), 1605 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 1650 ( $\text{C}=\text{O}$ )	0,9 (6H, т. наруш.), 1,4 (8H, м), 1,5 (3H, д, $J=1,5$ ), 1,85 (3H, с. ушпр.), 3,15 (4H, т, $J=7$ ), 1,81 (3H, д, $J=1,5$ ), 4,97 (1H, с. ушпр.), 5,80 (1H, м)
IIIa	73	68—70	1,546C	70,43	9,91	9,03	70,59	9,80	9,15	1618 ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ), (N—H связан.), 3220, 1524	1,80 (3H, д, $J=1,5$ ), 1,85 (3H, д, $J=1,5$ ), 1,9 (3H, с. ушпр.), 2,85 (3H, д. т, $J=5$ ), 4,8 (1H, с), 5,7 (1H, кв. кв., $J_1=J_2=1,5$ )
IIIб	50	96—98	1,5250	73,09	10,56	7,04	72,92	10,49	7,12	1615 ( $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ), 3220 (NH связан.), 1520	0,9 (3H, т, $J=7$ ), 1,5 (2H, м), 1,79 (3H, д, $J=1,5$ ), 1,82 (3H, д, $J=1,5$ ), 1,9 (3H, с), 3,13 (2H, д, т, $J_1=J_2=6$ ), 4,73 (1H, с), 5,7 (1H, кв. кв., $J_1=J_2=1,2$ )

сообщении нами показана возможность основного катализа названной перегруппировки. Найдено, что присоединение первичных и вторичных аминов к 2-метил-5,6-гептадиен-3-ин-2-олу (I) сопровождается перегруппировкой, приводящей к аминодивинилкетонам II и III. Ожидаемые промежуточные аминоениновые спирты обнаружить с помощью ГЖХ не удалось.



Методами ИК и ПМР спектроскопии установлено, что II имеет E-конфигурацию [2]. Реализация Z-конфигурации III более выгодна вследствие образования внутримолекулярной водородной связи ( $\delta\text{NH}$  10,6 м. д.:  $\nu$ , NH 3220  $\text{cm}^{-1}$ ) [3]. Предположение о существовании III в аминокетонной форме сделано на основе литературных данных [3].

*Взаимодействие 2-метил-5,6-гептадиен-3-ин-2-ола с аминами.* Смесь 0,1 моля I нагревают с 0,2 моля амина в 50 мл безводного ТГФ при 50—60° в течение 1,5 ч (в случае III—4 ч). После этого отгоняют избыток амина вместе с растворителем, остаток перегоняют и выделяют аминодивинилкетоны II и III (табл.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Swaminathan, K. V. Narayanan. Chem. Rev., 71, 429 (1971).
2. Я. Ф. Фрейманис, Химия енаминокетонов, енаминоминов, енаминотионов, Изд. «Зинтантис», Рига, 1974, стр. 59.
3. G. O. Dudek, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 84, 2691 (1962).

А. П. ХРИМЯН,  
 А. В. КАРАПЕТЯН,  
 Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 I 1982